

Partial Translation of JP63-251409 (Ref. 6) (June 9, 2010)

Title of the invention: CATIONIC OLIGOMER

Publication No.: JP63-251409

Publication Date: October 18, 1988

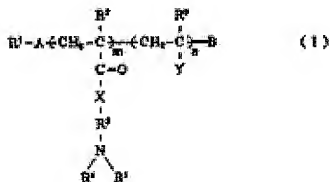
Filing No.: JP62-85814

Filing Date: April 9, 1987

Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM. IND.

Claim 1

A cationic oligomer comprising a low molecular weight polymer having 500-10,000 of an average molecular weight and being represented by general formula (I):



[wherein R¹ is a C₆₋₁₈ alkyl group; R² and R⁶ are independently H or CH₃ group; R³ is -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂- or -CH₂-CH(CH₃)-; R⁴ and R⁵ are independently H or a C₁₋₃ alkyl group; A is a divalent organic group; B is H or a monovalent organic group; X is -O- or -NH-; Y is -COOR⁷ (wherein R⁷ is a C₁₋₁₈ alkyl or C₂₋₃ hydroxyalkyl group), -CONR⁸R⁹ (wherein R⁸ and R⁹ are independently H or a C₁₋₃ alkyl group), -C≡N or -Ar; m is an integer of 2-100; and n is an integer of 0.1-100], an organic or inorganic acid salt of the low molecular weight polymer, or a quaternized polymer

of the low molecular weight polymer.

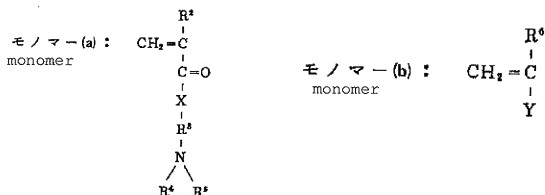
Technical Field

The present invention relates to a hydrophilic, cationic oligomer which is useful as an emulsifier or treating agent for fiber and paper and the surface thereof.

Problems to be Solved by the Invention: To obtain a hydrophilic, cationic oligomer comprising a low-MW polymer of a specific structure, an organic or inorganic acid salt thereof or a quaternized product thereof, which is excellent in surface activity, in penetrating into textile and paper and in water resistance and is useful as a treating agent for these materials or as an emulsifier.

Partial translation of detailed description (August 11, 2010)

The cationic oligomer of the present invention has a structure that an alkyl group is connected to a terminal of an oligomer, which is obtained by radically polymerizing at least one polymerizable monomer as an essential component selected from monomer (a) represented by the following formula, an organic or inorganic acid salt thereof or a quaternized product thereof, and optionally, monomer (b) as a copolymerizable component represented by the following formula:



wherein R^2 to R^6 , X and Y are as defined in general formula (1).

Monomer (a) to be used in the present invention is a (meth)acrylic acid ester having a basic nitrogen atom therein or (meth)acrylamide derivative, and specifically includes: a basic (meth)acrylic acid ester compound, such as aminoethyl (meth)acrylate, aminopropyl (meth)acrylate, dimethylaminoethyl (meth)acrylate, diethylaminoethyl (meth)acrylate, dipropylaminoethyl (meth)acrylate, or dimethylaminopropyl (meth)acrylate; and a basic (meth)acrylamide compound, such as aminoethyl (meth)acrylamide, aminopropyl (meth)acrylamide, dimethylaminoethyl (meth)acrylamide, dimethylaminopropyl (meth)acrylamide, or diethylaminoethyl (meth)acrylamide, and they may be used alone or in combination thereof.

Monomer (b) to be optionally used in the present invention is a monomer which is preferably copolymerizable with monomer (a), and specifically includes: an ester compound of (meth)acrylic acid and C_{1-18} alkyl alcohol, such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, butyl

(meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, lauryl (meth)acrylate, or stearyl (meth)acrylate; a hydroxyalkyl (meth)acrylate, such as hydroxyethyl (meth)acrylate or hydroxypropyl (meth)acrylate; a (meth)acrylamide-type compound, such as (meth)acrylamide or N,N-dimethyl (meth)acrylamide; (meth)acrylonitrile; and styrene, and they may be used alone or in combination thereof.

An average molecular weight of the cationic oligomer according to the present invention is within the range between 500 and 10,000 (**translator's note:** In particular, about 900, 1500, 7100, 1000, 1400, 5000 and 1200 were measured in the working example). If the average molecular weight is out of the range, the oligomer will be disadvantageous in that its interfacial activity or water-proofness degrades.

Partial Translation of JP63-251409 (Ref. 6)

Title of the invention: CATIONIC OLIGOMER

Publication No.: JP63-251409

Publication Date: October 18, 1988

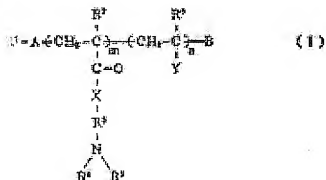
Filing No.: JP62-85814

Filing Date: April 9, 1987

Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM. IND.

Claim 1

A cationic oligomer comprising a low molecular weight polymer having 500-10,000 of an average molecular weight and being represented by general formula (I):



[wherein R¹ is a C₆₋₁₈ alkyl group; R² and R⁶ are independently H or CH₃ group; R³ is -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂- or -CH₂-CH(CH₃)-; R⁴ and R⁵ are independently H or a C₁₋₃ alkyl group; A is a divalent organic group; B is H or a monovalent organic group; X is -O- or -NH-; Y is -COOR⁷ (wherein R⁷ is a C₁₋₁₈ alkyl or C₂₋₁₈ hydroxyalkyl group), -CONR⁸R⁹ (wherein R⁸ and R⁹ are independently H or a C₁₋₃ alkyl group), -C=N or -Ar; m is an integer of 2-100; and n is an integer of 0.1-100], an organic or inorganic acid salt of the low molecular weight polymer, or a quaternized polymer of the low molecular weight polymer.

Technical Field

The present invention relates to a hydrophilic, cationic oligomer which is useful as an emulsifier or treating agent for fiber and paper and the surface thereof.

Problems to be Solved by the Invention: To obtain a hydrophilic, cationic oligomer comprising a low-MW polymer of a specific structure, an organic or inorganic acid salt thereof or a quaternized product thereof, which is excellent in surface activity, in penetrating into textile and paper and in water resistance and is useful as a treating agent for these materials or as an emulsifier.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 昭63-251409

⑫ Int. Cl.⁴ C 08 20/34 識別記号 101 庁内整理番号 7457-4H
C 07 93/18 A-8519-4H
103/44 A-7419-4H
103/64 Z-7327-4H
121/407 Z-7327-4H*審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)
121/417

⑬ 発明の名称 カチオン性オリゴマー

⑭ 特 願 昭62-85814

⑮ 出 願 昭62(1987)4月9日

⑯ 発 明 者 吉 田 雅 年 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

⑰ 発 明 者 泉 林 益 次 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

⑱ 発 明 者 松 永 俊 明 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

⑲ 出 願 人 日本触媒化学工業株式 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地
会社

最終ページ

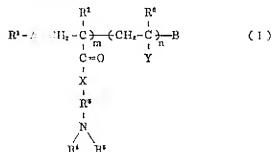
明 細 書

1. 発明の名称

カチオン性オリゴマー

2. 特許請求の範囲

1. 一般式(1)



(但し、Aは炭素数6～18のアルキル基であり、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素又はメチル基であり、R³は-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-又は-C(CH₃)₂-Hであり、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に水素又は炭素数1～3のアルキル基であり、Aは2個の官能基であり、Bは水素又は1個の官能基であり、Xは-O-又は-NH-であり、Yは

-COOR¹ (R¹は炭素数1～18のアルキル基又は炭素数2～3のヒドロキシアルキル基を示す。)、

-CON $\begin{array}{l} \text{R}^4 \\ \text{R}^5 \end{array}$ (R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に水素又は炭素数1～3のアルキル基を示す。)、-C≡N

又は $\text{—}\bigcirc\text{—}$ であり、nは2～100の整数であり、

mは0又は1～100の整数である。)

で表わされる平均分子量500～10000の低分子重合体又は該低分子重合体の有機鹽もしくは無機鹽の塩又は該低分子重合体の四級化物であるカチオン性オリゴマー。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は乳化剤、繊維処理剤、紙処理剤、表面処理剤として有用な新水性カチオン性オリゴマーに関するものである。

(従来の技術)

従来から分子内に塩基性窒素原子を有するビニルモノマー、例えば、ビニルピリジンやアル

アミン化合物を重合して得られるカチオン性ポリマー又はカチオン性ポリマーは公知であり、繊維や紙の処理剤等、界面活性ポリマーとしての応用が試みられているが、界面活性能が無いか或いは有つても小さいものであるため繊維や紙への浸透力が弱く、よつて処理剤としては不十分であり、又耐水性に劣るため、耐久性も満足できるものではなかつた。更に乳化剤として適宜に使用できるものでもなかつた。一例、例えばステアリルトリメチルアンモニウム塩の如き、低分子量のカチオン性界面活性剤は公知であるが、繊維や紙の処理剤として使用するには耐水性が不十分であつた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、優れた界面活性能を有し、繊維や紙への浸透性及び耐水性が優れることによつて、これらの材料として好適に用いることができ、更に乳化剤としても優れた性能を発揮する親水性カチオン性ポリマーを提供することにある。

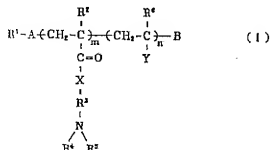
(問題点を解決するための手段及び作用)

本発明は、特定構造で特定分子量の低分子

化合物、その塩又はその四級化物が前記目的を充分に満足するものであることを見出し本発明に到達したものである。

即ち、本発明は、

一般式(1)



(但し、式中、 R^1 は炭素数6~18のアルキル基であり、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素又はメチル基であり、 R^4 は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ であり、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に水素又は炭素数1~3のアルキル基であり、Aは2個の有機基であり、Bは水素又は1個の有機基であり、Xは $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ であり、Yは

- 3 -

- 4 -

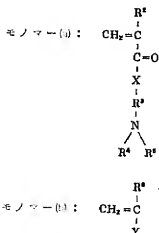
$-\text{COO}-$ (R^1 は炭素数1~18のアルキル基又は炭素数2~4のヒドロキシルアルキル基を示す。)、

$-\text{CON}-$ (R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素又は炭素数1~3のアルキル基を示す。)、 $-\text{C}(\text{NH})-$

又は $-\text{C}(\text{NH}_2)-$ であり、mは2~100の整数であ

り、nは1~100の整数である。)で表わされる分子量500~10000の低分子量重合体又は低分子量重合体の有機塩もしくは四級有機塩の塩又は低分子量重合体の四級化物でカチオン性ポリマーに関する。

本発明のカチオン性ポリマーは、下記一般式で表わされるモノマー(a)、またはモノマー(a)の有機塩もしくは四級有機塩の塩及び該モノマー(a)の四級化物から選ばれる少なくとも1種の重合性単量体で構成成分として必要により下記一般式で表わされるモノマー(b)を共重合成分に用いてラジカル重合して得られる重合体の末端にアルキル基が結合した構造を有する。



(但し、式中の $\text{R}^2 \sim \text{R}^6$ 、X及びYは一般式(1)において説明したものと同一である。)

本発明における低分子量重合体は分子末端に長鎖アルキル基を有することが特徴であり、分子末端に長鎖アルキル基を導入するには種々の方法によるとができるが、以下の③および④の方法によるのが有利である。

③ 長鎖(炭素数6~18)のアルキルメルカプタンを原料として重合体の末端にアルキル基を導入する。

モノ(1)を必要によりモノマー(II)を共重合して重合させる方法。

③ 2-メルカプト、カルボキシル基、アミノ基、ハロゲン基などの如き反応性基を有する（官能基の多いものも含む）反応性基含有開始剤および、又は反応性基含有連鎖移動剤を用いてモノマー重合に用いる（モノマー側）を共重合成分に用いる（重合して分子末端に反応性基を有するモノマー側）を合成し、次いでこの分子末端に特定の官能基を付加して反応しうる基（例えば、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基等）と結合する（1～18のアシル基を有する化合物も、アシル化剤と配する。）を反応させる方法。

このうち、④の方法は、重合と同時にモノマーの導入された低分子重合体から、重合体から反応工程が省略でき、40%の収率でモノマー④は分子①に

本 いて使用するモノマー(4)は分

塩基性陰イオンを有する(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリルアミド誘導体であり、具体例としては、アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなどの如き塩基性(メタ)アクリル酸エステル化合物類; アミノエチル(メタ)アクリルアミド、アミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドなどの如き塩基性(メタ)アクリルアミド化合物類等を挙げることができ、これらの内の1種又は2種以上の混合物を使用することができる。モノマー(a)は低分子誘導体を含む分子中モノマー(a)単位が2〜100、好適に含有する量で使用する。モノマー(a)の使用量が全重量割合1分子中モノマー(a)単位が

2個より多い場合には親本が不足し、100個より少ない場合には子葉が大きくなりすぎている。結果を要約する。

本機は、必要により使用するモノです。

はモ
具体
と共に重合性の良好なモノマーで
は、(メタ)アクリル酸メチル

(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル

(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、
如き(メタ)アクリル酸と1-ブチン

1 ～ 5000 分子重のポリアルコールと、
モノアクリル酸、ドデカシエチル

(メ) リル酸ヒドロキシプロピルなど 30
 基() リル酸ヒドロキシアルキル類

(メタ) リルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドなどの如き(メタ)アクリルアミド

下類：)アクリロニトリル；スチレン ；
を挙げ、これらの内の1種又は2種以上を主成分とする。

増量が、1%以下となる量で使用する。使用量が上記の量より多いと界面活性能が低下する。又、エポキシ樹脂中で特に親水性の低いモノマーを使用する場合は、カチオン性オリゴマーの水性又は水分を含む系で実用上支障ない範囲に維持できるように、増量と使用量を選択して使用するべきである。

本発明における低分子量重合体を合成する前記①の方法において使用する長鎖のアルキルメルカプタンは、炭素数5〜18の直鎖状又は分枝状の脂肪族アルキルメルカプタン等であり、その具体例とし、例えばn-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、1ドデシルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアシルメルカプタン等を挙げることができる。

ける低分子量重合体を合成する前に、
(c) 方 いて使用する反応性誘含有開始剤は

反応性基を付与することのことであり、アゾ化は還元化合物であり、例えば、 α -アゾ- β -シアノペンタニトリック酸）、 α -アゾ-N,N'-ジメチレンイソブチルアミン、 α -アゾビス（ β -アミジノプロパン）
2. 塩化水素、 α -プロパルハイドロパーオキシド、 α -ブチルハイドロパーオキシドなどを挙げることができる。又、④の方法において使用される含有遠縁移動基は遠縁移動基により分子末端に水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子などを付与する時、その具体例としては、例えば、 α -ノール、テトラグリコール酸、ジエタミン、四塩化炭素、四臭化炭素、 α -クロモタンなどを挙げることが出来る。従って、本発明において使用するアルキル化剤は、前記の反応性基と、付加反応、後述のどの反応によつて結合した化合物（6〜18の最終炭化水素）と、アルキルシルアルコール、 α -ブチル

- 12 -

[illegible]

とされる低分子誘導体は、その性質から、本発明の用途として各用途に適用し、該低分子誘導体は、その性質から、

アルコール類、ステアリアルアルコール、オレイルアルコールなどの如き脂肪族アルコール類；ラウリン酸、パルミチン酸、オレイン酸などの如き脂肪族酸類；ステアリン酸、ステアリルアミンなどの如き脂肪族アミン類；ステアリルイソシアネートなどの如き脂肪族イソシアネート類；炭素数12と14を含むα-オレフィンのエポキシ化合物、ドデシルエーテルの如きエポキシ化合物類；N-ステアリルジリジンの如きN-アルキルジリジン類；2-オクタノキシサゾリン、2-ノノキシサゾリンなどの如きオキシサゾリン化合物類を挙げておける。

本通り、**①** する低分子重重合体を前記**④**の方法
に**②**つ、**③**場合は前記の長鎖アルキルメルカプ
タン及**④**的少量のラジカル重合開始剤を用い
て、**⑤**重重合又は塊状重合法の手法で重
合させる。**⑥**重合する。この際、オリゴマー分子
に**⑦**アルキル基を導入するためには、ラ
ジカル重合剤／長鎖アルキルメルカプタンの
⑧を**⑨**以下との範囲とするのが好ましい。

-12-

化作用により、陽イオン性オリゴマーとして、該低分子量重合体の塩や四酸化物としては、該低分子量重合体を硫酸、硝酸等に代表される有機酸、塩酸、塩化アルキル、ハロゲン化ベンジルに代表される無機酸や炭素数1〜4のアルキル、ハロゲン化ベンジルに酸化処理しても良く、又、重合体(a)の代わりに該モノマー(a)の有機酸の塩や該モノマー(a)の四酸化物としても良い。又、必要であれば溶剤部を除去或いは他の溶媒に置換し、乳化剤、機械処理剤、紙処理剤に当つては水を主体とする溶媒系で

キオン性オリゴマーは分子末端に長
と有し特定構造のカチオン性モノマ
ーオリゴマーであるために界面活性
油性質物質の乳化剤、乳化重合用剤

て、0.5重量部を添加し、水を加えて調整し、調整を加えてpHを9.0に調整し、カチオン性オリゴマー溶液(調)を得た。カチオン性オリゴマーの平均分子量は約1000であった。

カパタンの使用量を5部とすると、例1と同様の操作をくり返して、平均分子量が1000である比較用カチオン性オリゴマー(II)を得た。

カパタンの代わりにオクタリン酸を用い、ジメチルアミノエチルメタクリレートを2.4重量部とする他は例1とくり返して、平均分子量が1000のカチオン性オリゴマー水溶液(調)を得た。

カパタンを使用せず、重合剤として、メチルソルビトールを3.0重量部

用とすると、例1と同様の操作をくり返して、カチオン性オリゴマー水溶液(調)を得た。

例2

例1のカチオン性オリゴマー水溶液(調)の代わりに、ヒドロキシエチルアクリレートを用いること以外は、例1と同様の操作をくり返してカチオン性オリゴマー水溶液(調)を得た。平均分子量は約1000であった。

例3

例1の比較用カチオン性オリゴマー(II)の水溶液を水で希釈して濃度0.1%の水溶液を得た。これらの表面張力をデュヌーイの張力計を用い25℃で測定した結果を第2表に示す。

第2表

試液名	表面張力 dyne/cm
(1)	39.7
(2)	40.9
(3)	42.1
(4)	38.8
(5)	43.2
(6)	41.5
(7)	38.5
(8)	40.6
(9)	62.3
(10)	48.9
(11)	65.7
(12)	55.3

表2

例1の比較用カチオン性オリゴマー(II)の水溶液を水で希釈して濃度0.1%の水溶液を得た。これらの表面張力をデュヌーイの張力計を用い25℃で測定した結果を第2表に示す。

識別記号

内整理番号

20/34

MMR

8620-4J

20/60

MNH

8620-4J

13/46

6768-4L

1/34

7003-4L

3/36

7003-4L